

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-206096

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

C10M169/04
C10M129/10
C10M129/76
C10M133/12
C10M133/14
C10M139/00
// C10N 20:02
C10N 30:04
C10N 30:06
C10N 30:10
C10N 40:25

(21)Application number : 2001-002433

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.01.2001

(72)Inventor : UMEKAWA TOMOHITO
IGARASHI JINICHI
AKIYAMA KATSUHIRO

(54) LUBRICANT COMPOSITION FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lubricant composition which is used for internal combustion engines, can inhibit exhaust gas-cleaning catalysts for the internal combustion engines and/or the exhaust gas post-treating devices for Diesel engines from being poisoned with phosphorus, can further inhibit the accumulation of ash, and has excellent abrasion resistance, slag-preventing property, oxidation stability and piston cleanability.

SOLUTION: This lubricant composition for internal combustion engines substantially not containing phosphorus contains (A) a synthetic oil having a kinematic viscosity of 3 to 15 mm²/s at 100° C, (B) a phenolic ash-free antioxidant in an amount of 0.5 to 3 wt.% on the total amount of the composition, (C) an amine-based ash-free antioxidant in an amount of 0.3 to 3 wt.% based on the total amount of the composition, and (D) a boron-containing, ash-free dispersant having a polybutenyl group having a number-average mol.wt. of 900 to 3500 and having a boron content (B)/nitrogen content (N) weight ratio of ≥ 0.24 in an amount of ≥ 200 mass ppm as a boron content on the basis of the total amount of the composition.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-206096

(P2002-206096A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
129/10		129/10	
129/76		129/76	
133/12		133/12	
133/14		133/14	
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-2433(P2001-2433)	(71)出願人	000004444 日石三菱株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成13年1月10日(2001.1.10)	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72)発明者	梅川 智史 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内
		(74)代理人	100103285 弁理士 森田 順之 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 内燃機関用潤滑油組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】内燃機関の排気ガス浄化触媒及び／又はディーゼルエンジン用排気ガス後処理装置におけるリン被毒を抑制し、更には灰分の堆積を抑制するとともに、耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性、ピストン清浄性に優れた内燃機関用潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】A) 100℃における動粘度が3～15 m²/sである合成油に、B) フェノール系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.5～3質量%、C) アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.3～3質量%、およびD) 数平均分子量900～3500のポリブテニル基を有し、ホウ素含有量Bと窒素含有量Nの質量比(B/N)が0.24以上であるホウ素含有無灰分散剤を、組成物全量基準で、ホウ素含有量として200質量ppm以上、含有する、本質的にリンを含有しない内燃機関潤滑油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 本質的にリンを含有しない内燃機関用潤滑油組成物であって、(A) 100℃における動粘度が $3 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ である合成油に、(B) フェノール系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で 0.5～3 質量%、(C) アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で 0.3～3 質量%、および (D) 数平均分子量 900～3500 のポリブテニル基を有し、ホウ素含有量 B と窒素含有量 N の質量比 (B/N) が 0.24 以上であるホウ素含有無灰分散剤を、組成物全量基準で、ホウ素含有量として 200 質量 ppm 以上、含有することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は内燃機関用潤滑油組成物に関し、更に詳しくは、内燃機関の排気ガス中の有害成分低減を目的とした排気ガス浄化触媒及び／又はディーゼルエンジン用排気ガス後処理装置におけるリン被毒を抑制し、更には灰分の堆積を抑制するとともに、耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性及びピストン清浄性に優れた内燃機関用潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 環境問題を背景に、1978年に国内において自動車排気ガス規制が導入され、ガソリンエンジンを有する自動車には排気ガス浄化触媒が装着されるようになった。この排気ガス浄化触媒は、上記規制導入初期に使用された酸化触媒、1980年代中頃より主流となっているペレットタイプの三元触媒、そして最近主流となっているモノリスタイプの三元触媒（ペレットタイプの耐久性を改良したもので、触媒の担体をハニカム状に成型し、一体型としたもの）へと変遷している。また、三元触媒は酸素が存在しない状態、すなわち、理論空燃比で燃焼した場合に効果的に作用するため、理論空燃比を維持するために酸素センサーが併用されている。

【0003】 一方、内燃機関用潤滑油には酸化防止性能及び耐摩耗性能を付与させるために、1950年頃からジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDTP) が一般に用いられており、現在も必須の添加剤として認識されているが、ZDTP は上記のような排気ガス浄化触媒や酸素センサーに対して悪影響を及ぼすことが明らかになっている。例えば、南谷ら (石油学会誌 21 巻 2 号 116 頁 (1978 年)) によれば、エンジン油中の ZDTP に起因するリンが酸化触媒に付着することが原因で排気ガス浄化率が著しく低下することや、F. Caracciolo ら (SAE Paper 790941) や D. R. Monroe ら (SAE Paper 800859) によれば、エンジン油中のリンによる三元触媒の被毒や、酸素センサー上にリンが堆積することで酸素センサー出力に悪影響を与えること、また、井上ら (SAE Paper 920654) や植田ら (SAE Pa

per 940746) によれば、最近のモノリスタイプの三元触媒であっても ZDTP 中のリンが触媒に付着して悪影響を与えること等が明らかにされている。更に、リンは触媒被毒のみならず排出されると環境にも悪影響を与えるため、最近では、なるべくリンの含有量が少ないエンジン油が望ましいとされている。このような背景から、ILSAC (International Lubricant Standard and Approval Committee) では、エンジン油中のリン濃度を規制している。例えば、ILSAC の GF-1 規格ではエンジン油中のリン濃度は 0.12% 以下、最新の GF-2 規格では 0.10% 以下と規定されている。

【0004】 一方、近年の地球温暖化対策や石油資源の有効活用の観点から二酸化炭素の排出量を低減する必要がある、自動車に対して更なる燃費の向上が求められている。エンジン油においては、低粘度化や、ジチオリン酸モリブデンあるいはリンを含まないジチオカルバミン酸モリブデン等のモリブデン化合物を配合した省燃費型エンジン油の研究が活発に行われ、多くの成果をあげてきた。ガソリンエンジンにおいては、燃費向上効果の高い希薄燃焼 (リーンバーン) 方式や直噴方式のエンジンが注目されており、直噴方式のエンジンに至っては 1996 年より国内で市販されている。しかしながら、これらの方式のエンジンは排気ガス中の酸素濃度が高いため、従来の三元触媒では窒素酸化物 (NO_x) の還元浄化が困難であった。1994 年にこれらの課題を克服した NO_x 吸蔵還元型三元触媒が商品化されたが、例えば三好ら (トヨタ・テクニカルレビュー 44 巻 2 号 25 頁 (1994 年)) によれば、本触媒は排気ガス中に含まれる硫黄分により被毒されやすいため、なるべく硫黄の含有量が少ないエンジン油が望ましいとされている。

【0005】 それに対し、ディーゼルエンジンにおいては、特に NO_x と PM (Particulate Matter) の排出規制が強化傾向にあり、様々な排気ガス後処理装置が研究、開発されている。しかしながら、酸化触媒に対しては前述の ZDTP に由来するリンだけでなく、エンジン油に起因する灰分が触媒表面を覆ってしまい触媒の浄化効率低下や、背圧上昇の原因となることが明らかにされている (例えば、サイトウら、SAE Paper 880010)。また、排気ガス中の PM を補足し、燃焼除去させる DPF (ディーゼルパーティキュレートフィルター) についても、上記灰分によってフィルタが目詰まりを起こす傾向にあるため (M. A. Barris ら、SAE Paper 910131)、灰分量の少ないエンジン油が好ましいとされている。なかでも、SiC を担体とした DPF においては灰分が SiC の腐食の原因となるため (P. Stobbe ら、SAE Paper 932495)、やはり灰分の少ないエンジン油が要求されている。

【0006】金属系清浄剤はピストンやピストンリング等のエンジン部品を清浄に保つためにエンジン油に最も一般的に使用されているが、これはリンによる触媒被毒をある程度緩和することが知られている（南谷ら、石油学会誌 21巻2号116頁（1978年）、井上ら、SAE Paper 920654）。しかしながら、金属系清浄剤は灰分の原因となり、上述のような問題を生じる可能性があるほか、燃焼室デポジット（CCD；Combustion Chamber Deposit）等の原因となる（例えば、武井ら、石油製品討論会（1995年）予稿集182頁）。また、金属系清浄剤の中で最も一般的に使用されているアルカリ土類金属スルホネートや、硫黄による分子架橋されたアルカリ土類金属フェネートあるいはアルカリ土類金属サリシレートには硫黄も含まれるため、おのずとその使用量は限定せざるを得ない。しかしながら、低灰化は動弁系の摩耗量の増大につながる（例えば、熊倉ら、自動車技術会 学術講演前刷集 No. 89-98（9839047）、（1998年））という報告もされており、低灰化にもおのずと限界があった。

【0007】このような状況の中、上記のような課題を解決するために多くの検討がなされ、これまでにZDTPを低減した低リン油やこれを使用しない無リン油、あるいは低灰油が開示されている。具体的には例えば、従来の低リン油としては、ジチオカルバミン酸亜鉛、及びアルキルヒドロキシアリールスルフィドを含有するエンジン油（特開昭62-253691号公報）、アルキルチオカルバモイル化合物を含むエンジン油（特開平6-41568号公報）、硫黄源とディーゼルズアルダー付加物の反応物及びテルペン類を含有するエンジン油（特開平1-500912号公報）等が知られている。

【0008】また従来の無リン油としては、5~500ppmの銅オレート、油性含硫黄化合物及びホウ酸エステル系腐食防止剤を含有するエンジン油（特開昭63-304095号公報、特開昭63-304096号公報）、過塩基性金属スルホネート、無灰分散剤及びジチオカルバミン酸亜鉛を含有するエンジン油（特開昭52-704号公報）、置換ピリジン及び置換ジアジンを含有するエンジン油（特開昭62-243692号公報）、油性無灰分散剤、ジチオカルバミン酸金属塩、スルフィド及びチアジアゾールを含有するエンジン油（特開昭62-501917号公報）、ジチオカルバミン酸金属塩及び硫化ディーゼルズアルダー付加物を含有するエンジン油（特開昭62-501572号公報）、含硫黄化合物及び清浄剤等を含有するエンジン油（特開2000-63862号公報）等が知られている。これら低リン油及び無リン油はZDTPを低減するか、あるいは使用しないかわりにジチオカルバミン酸塩や硫黄系極圧剤等硫黄を含有する化合物を必須とすることで耐摩耗性を改善するものである。

【0009】また、従来の低灰油としては、硫酸灰分が1.0重量%以下であるエンジン油（特開平8-48989号公報）、硫酸灰分が1.5重量%以下であるエンジン油（特開平8-253782号公報）、硫酸灰分が0.4~0.8質量%であるディーゼルエンジン油（特開平9-111275号公報）、硫酸灰分が0.7質量%以下であるエンジン油（特開2000-256690号公報）等が開示されているが、いずれもZDTPを含有する組成物である。

【0010】すなわち、従来の技術において、本質的にリンを含有せず、排気ガス浄化触媒及び／又はディーゼルエンジン用排気ガス後処理装置におけるリン被毒を抑制し、更には灰分の堆積を抑制するとともに、耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性、ピストン清浄性に優れた内燃機関用潤滑油組成物は未だに存在していなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような問題に鑑み、ZDTPや金属系清浄剤を含有しないことで排気ガス浄化触媒のリンによる被毒を抑制し、更には灰分の堆積を抑制するとともに、耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性、ピストン清浄性に優れた内燃機関用潤滑油組成物を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ZDTPや金属系清浄剤を含有しないエンジン油処方について鋭意研究を重ねた結果、特定の各種添加剤を特定量含有させた内燃機関用潤滑油組成物を用いることによって、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、本質的にリンを含有しない内燃機関用潤滑油組成物であって、（A）100℃における動粘度が $3 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ である合成油に、

（B）フェノール系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.5~3質量%、（C）アミン系無灰酸化防止剤を組成物全量基準で0.3~3質量%、および（D）数平均分子量900~3500のポリブテニル基を有し、ホウ素含有量Bと窒素含有量Nとの質量比（B/N）が0.24以上であるホウ素含有無灰分散剤を、組成物全量基準で、ホウ素含有量として200質量ppm以上、含有することを特徴とする内燃機関用潤滑油組成物である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、本質的にリンを含有しない。すなわち、三元触媒や酸化触媒等の排気ガス浄化触媒へ悪影響のあるZDTPの有効成分であるリンを本質的に含まないものである。また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、ZDTPや金属系清浄剤を用いないことから、これらに含まれる硫黄による触媒被毒の悪影響も回避でき、また、これらに起因する灰分によるDPF等の排気ガス後処理装置への堆積の悪影響も回避で

きる。

【0014】本発明における(A)成分である合成油としては、ポリ- α -オレフィン(例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等)、ポリ- α -オレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イソブテンオリゴマーの水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセバケート等)、ポリオールエステル(例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、トリメチロールプロパンイソステアリネート等のトリメチロールプロパンエステル;ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のペンタエリスリトールエステル)、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、およびポリフェニルエーテル等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種類以上の任意の混合油を使用することができる。

【0015】また、(A)成分の100℃における動粘度は3~15mm²/sの範囲である必要がある。なお2種類以上の合成油を混合する際には、混合油の動粘度が3~15mm²/sの範囲内であれば一方がその範囲から外れていても良い。本発明の100℃における動粘度は3mm²/s未満では十分な耐摩耗性が得られないうえに、蒸発特性が劣るため好ましくない。一方、15mm²/sより大きいと燃費が悪化することに加えて、低温性能が悪くなるため好ましくない。(A)成分の粘度指数は100以上であることが好ましく、120以上

【0016】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(B)成分はフェノール系無灰酸化防止剤である。

(B)成分の具体例としては、例えば4,4'-メチレンビス(2,6-ジターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジターシャリーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジターシャリーブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-ターシャリーブチ

ルフェノール、2,6-ジターシャリー- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジターシャリーブチル-4(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、オクチル-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及びこれらの混合物などが挙げられる。また、これらの中でもビスフェノール系無灰酸化防止剤等、分子量の高いタイプの無灰酸化防止剤等は、分解温度が高く、より高温条件においてもその効果が発揮されるため、より好ましく用いられる。本発明の(B)成分のフェノール系無灰酸化防止剤としては、触媒被毒の観点からその分子中に硫黄原子を含有しないものであることがより好ましい。

【0017】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(B)成分の含有量は、組成物全量基準で、その下限値が0.5質量%、好ましくは0.7質量%であり、一方その上限値は3質量%、好ましくは2質量%である。

(B)成分の含有量が0.5質量%に満たない場合は十分な酸化安定性が得られず、一方該含有量が3質量%を超える場合は貯蔵安定性が悪化するだけでなく、組成物が劣化した時にスラッジ発生量が増加するためそれぞれ好ましくない。

【0018】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(C)成分はアミン系無灰酸化防止剤である。その具体例としては、例えばフェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン及びこれらの混合物が挙げられる。ここでアルキル基としては炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(C)成分の含有量は、組成物全量基準で、その下限値が0.3質量%、好ましくは0.4質量%であり、一方その上限値が3質量%、好ましくは2質量%である。(C)成分の含有量が0.3質量%に満たない場合は酸化安定性が十分に得られず、一方、その含有量が3質量%を超える場合は貯蔵安定性が悪化するだけでなく、組成物が劣化した時にスラッジ発生量が増加するためそれぞれ好ましくない。

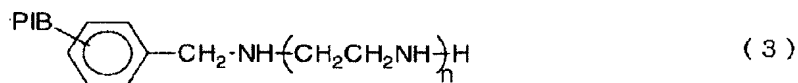
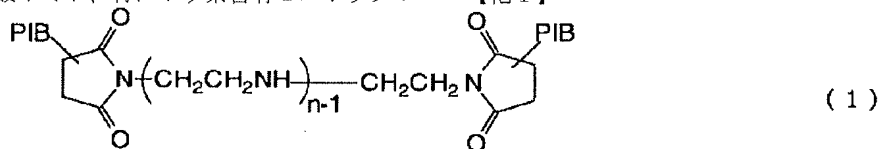
【0019】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(D)成分は、数平均分子900~3500のポリブテニル基を有し、ホウ素含有量Bと窒素含有量Nの質量比(B/N)が0.24以上であるホウ素含有無灰分散剤である。(D)成分の具体例としては、一般式(1)又は(2)で表されるポリブテニルコハク酸イミド、一般式(3)で表されるポリブテニルベンジルアミン、一般式(4)で表されるポリブテニルアミン等をそれぞれホウ素化合物で変性したもの及びこれらから選ばれる2種以上の混合物等が例示できる。具体的には、これら一般式(1)~(4)で表される化合物に、例えば、ホウ酸

を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性化合物が挙げられる。その中でもホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミド、特にホウ素含有ビスポリブ*

* テニルコハク酸イミドが最も好ましいものとして挙げられる。

【0020】

【化1】



【0021】一般式(1)～(4)におけるPIBはポリブテニル基を示し、高純度イソブテンあるいは1-ブテンとイソブテンの混合物をフッ化ホウ素系触媒あるいは塩化アルミニウム系触媒で重合させて得られる数平均分子量が900～3500、好ましくは1000～2000のポリブテンから得られるものである。該数平均分子量が900未満の場合は清浄性効果に劣り、該数平均分子量が3500を超える場合は低温流動性に劣るため、それぞれ好ましくない。また、スラッジ抑制効果に優れる点からnは2～5の整数、好ましくは3～4の整数であることが望ましい。また、該ポリブテンは、製造過程の触媒に起因し、残留する微量のフッ素分や塩素分を吸着法や十分な水洗等の適切な方法により十分除去されたものが特に好ましく、これらフッ素や塩素の含有量としては50質量ppm以下、より好ましくは10質量ppm以下、更に好ましくは5質量ppm以下、特に好ましくは1質量ppm以下とすることが望ましい。

【0022】一般式(1)又は(2)のコハク酸イミドの製造法としては特に制限はないが、例えば、上記ポリブテンを塩素化したもの、好ましくは塩素やフッ素が充分除去されたポリブテンを無水マレイン酸と100～200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンと反応させることにより得ることができる。なお、ビスコハク酸イミドを製造する場合は、該ポリブテニルコハク酸をポリアミンの2倍量(モル比)反応させれば良く、モノコハク酸イミドを製造する場合は、該ポリブテニルコハク酸とポリアミンを等量(モル比)で

反応させれば良い。一般式(3)のポリブテニルベンジルアミンの製造法としては特に制限はないが、例えば、上記ポリブテンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドと上述のようなポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。一般式(4)のポリブテニルアミンの製造法としては特に制限はないが、例えば、上記ポリブテンにアンモニアと上述のようなポリアミンを反応させることにより得ることができる。

【0023】上記一般式(1)～(4)の化合物を変性するホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等が挙げられる。ホウ酸としては、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。またホウ酸塩としては、例えば、アンモニウム塩などが挙げられ、具体的には、メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウムなどが好ましく用いられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステルが挙げられ、より具体的には例えば、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチルなどが好ましく用いられる。

【0024】本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(D)成分は、そのホウ素含有量Bと窒素含有量Nの質量比(B/N)が0.24以上であることが必要であり、該質量比が0.26以上であることが好ましく、

0.28以上であることが特に好ましい。該質量比が0.24未満の場合、耐摩耗性に劣るため好ましくない。また、該質量比の上限は特に制限はないが、安定性に優れる点から、好ましくは3以下、更に好ましくは2以下、特に1以下であることが好ましい。

【0025】本発明の内燃機関用潤滑油組成物において、(D)成分に由来するホウ素含有量は、組成物全量基準で、200質量ppm以上であることが必要である。(D)成分に由来するホウ素含有量が上記に満たない場合は耐摩耗性や酸化安定性が劣るため好ましくない。なお、(D)成分に由来するホウ素含有量の上限値は特に制限はないが、貯蔵安定性に優れる点から2000質量ppmであることが好ましく、1000質量ppmであることが特に好ましい。本発明の内燃機関用潤滑油組成物における(D)成分の含有量は、組成物全量基準で、その下限値は0.5質量%、好ましくは1.0質量%であり、一方、その上限値は25質量%、好ましくは20質量%である。(D)成分の含有量が0.5重量%に満たない場合は、清浄性効果に乏しく、一方、その含有量が25質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの清浄性効果が得られないうえに、抗乳化性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0026】本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、そのままでも耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性、ピストン清浄性に優れたものであるが、その各種性能を更に高める目的で公知の潤滑油添加剤、例えば(B)成分及び(C)成分以外の酸化防止剤、(D)成分以外の無灰分散剤、錆止め剤、腐食防止剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、消泡剤、ゴム膨潤剤、極圧剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤、着色剤など、有効成分にリン及び硫黄を含有しないものであれば、単独で、又は数種類組み合わせた形で使用することができる。

【0027】(B)成分及び(C)成分以外の酸化防止剤としては、例えば、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)脂肪酸(例えば、脂肪酸としてはプロピオン酸等)と1価又は多価アルコール(例えば、メタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等)とのエステル等が挙げられる。(D)成分以外の無灰分散剤としては、一般式(1)及び(2)で表されるホウ素を含有しないポリブテニルコハク酸イミド、炭素数40~400の、プロピレン等のオレフィンのオリゴマーやエチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基を有するコハク酸イミド、ポリエーテルアミン、コハク酸エステル等、及びこれらを有機酸で変性したもの等が挙げられる。

【0028】腐食防止剤としては、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、イミダゾール系化合物等が

挙げられる。粘度指数向上剤としては、具体的には、ポリメタクリレート類や、エチレン-プロピレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリスチレン、スチレン-ジエン共重合体などのオレフィンコポリマーなどが使用可能である。流動点降下剤としては、使用する潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマーなどが使用できる。消泡剤としては、ジメチルシリコン、フルオロシリコンなどのシリコン類が挙げられる。

【0029】これらの添加剤の添加量は任意であるが、通常、組成物全量基準で、腐食防止剤の含有量は0.005~0.2質量%、粘度指数向上剤の含有量は0.05~20質量%、消泡剤の含有量は0.0005~0.01質量%、その他の添加剤の含有量は、それぞれ0.005~10質量%程度である。なお、上記のような添加剤は塩素等のハロゲン化合物を含まないか、充分に除去されたものが特に好ましく、添加剤中のハロゲン化合物の含有量は、1000質量ppm以下、好ましくは200質量ppm以下、更に好ましくは100質量ppm以下、特に好ましくは50質量ppm以下、最も好ましくは10質量ppm以下とすることが望ましい。また、本発明の内燃機関用潤滑油組成物におけるハロゲン化合物の含有量は、組成物全量基準で、200質量ppm以下、好ましくは100質量ppm以下、更に好ましくは50質量ppm以下、最も好ましくは10質量ppm以下とすることが望ましい。本発明の内燃機関用潤滑油組成物は、具体的には酸化触媒、三元触媒、NO_x吸蔵還元型三元触媒などの排気ガス浄化触媒を装着したエンジンやDPF等の排気ガス後処理装置を装着したディーゼルエンジンに好適に使用できるものである。

【0030】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0031】(実施例1~3、比較例1~7)表1の実施例1~3に示す組成を有する本発明の内燃機関用潤滑油組成物を調製した。これら組成物について、以下に示す動弁系摩耗試験、NO_x吹込み試験及び貯蔵安定性試験を行い、その結果を表1に示した。比較のため、表1の比較例1~7に示す組成を有する組成物について実施例と同様に試験を行い、その結果を表1に示した。また、実施例1の組成物について以下に示す10,000kmに及ぶ実車走行試験を行い、回収油についての分析結果を表2に示した。

【0032】[動弁系摩耗試験] JASO(日本自動車工業会) M328-95で規定されている「自動車用ガソリン機関用潤滑油の動弁系摩擦試験方法」に従い、日産KA24Eエンジンを使用し、試料油を規定量充填し、100時間運転後のカムシャフトのカムノーズ摩耗量を測定した。本試験はエンジン油の摩耗防止性を評価するものであり、一般にカムノーズ摩耗量が10μm以下であ

れば、実用上問題ないとされている。

【0033】[NO_x吹き込み試験]オイルパス中にて160℃に保持した試料油100gに、NOガス8000ppm（ベースガスは窒素）を100mL/分及び酸素を233mL/分の割合で吹き込み、48時間後の100℃における動粘度を測定し、新油時の動粘度に対する48時間後の試料の動粘度を動粘度比として算出した。動粘度比が1に近いほどエンジン内におけるスラッジ防止性、酸化安定性が良いとされている。

【0034】[貯蔵安定性試験]試料油を60℃で1週間、-5℃で1週間貯蔵するサイクルを1サイクルとし、6サイクル（3ヵ月）後の試料の濁り、沈殿の発生*

*を目視評価した。

【0035】[実車試験]排気量1.5リットル、4気筒のエンジン搭載車に、試料油を規定量充填し、10,000km走行した。10,000km走行後の回収油について、100℃における動粘度、全酸価、ペンタン不溶分（B法）を測定した。新油に比べ変化が少ないほどスラッジ防止性、酸化安定性に優れると判断される。また、回収油の含まれる摩耗金属を対象とした元素分析を行った。回収油中の金属分が少ないほど摩耗が小さいことを示す。

【0036】

【表1】

実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
基油	質量%	80	-	80	80	-	-	-	-
(A)PAO-1 ¹⁾	質量%	80	-	-	-	80	80	80	80
(A)PAO-2 ²⁾	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-
(A)エステル-1 ³⁾	質量%	20	20	20	20	20	20	20	20
(A)エステル-2 ⁴⁾	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-
鉱油-1 ⁵⁾	質量%	-	65	-	-	-	-	-	-
鉱油-2 ⁶⁾	質量%	-	20	-	-	-	-	-	-
鉱油-3 ⁷⁾	質量%	-	-	15	-	-	-	-	-
基油粘度(100℃)	mm ² /s	10.7	10.7	4.1	8.2	4.1	10.7	10.7	10.7
添加剤(組成物全量基準)									
(B)フェノール系無灰酸化防止剤-1 ⁸⁾	質量%	1.0	1.0	1.0	-	1.0	0.2	1.0	0.2
(B)フェノール系無灰酸化防止剤-2 ⁹⁾	質量%	-	-	-	1.0	-	-	-	-
(C)アミン系無灰酸化防止剤 ¹⁰⁾	質量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.1
(D)ポリブチニルコハク酸イミド-1 ¹¹⁾	質量%	12.0	5.6	12.0	2.8	-	12.0	12.0	12.0
ポリブチニルコハク酸イミド-2 ¹²⁾	質量%	-	-	-	2.8	-	-	-	-
ポリブチニルコハク酸イミド-3 ¹³⁾	質量%	-	-	-	-	12.0	-	-	-
粘度指数向上剤	質量%	-	-	-	2.8	-	-	-	-
新油性状									
動粘度(100℃)	mm ² /s	13.6	11.7	6.1	14.0	6.3	7.1	10.4	13.7
アルカリ土類金属分	質量ppm	0	0	0	0	0	0	2000	0
リン分	質量ppm	0	0	0	0	0	0	930	0
ホウ素分	質量ppm	590	270	590	130	0	240	50	590
窒素分	質量%	<0.05	<0.05	<0.05	0.27	<0.05	<0.05	0.52	<0.05
酸素分	質量%	0.21	0.11	0.21	0.10	0.17	0.13	0.05	0.21
KA24E試験結果									
カムノーズ摩耗量	μm	5.0	6.1	9.2	19.8	82.3	53.2	11.1	-
貯蔵安定性、濁り、沈殿の有無		なし	なし	なし	なし	なし	-	-	-
NO _x 吹き込み試験結果									
比較例4の組成物は市販品のSW-30 API SJ/ILSAC GF-2油のため、基油及び添加剤配合の詳細なデータは不明									
1) PAO-1:1-デセンオリゴマー-水素化物、動粘度(100℃):4.0mm ² /s、粘度指数:123									
2) PAO-2:1-デセンオリゴマー-水素化物、動粘度(100℃):10.0mm ² /s、粘度指数:136									
3) エステル-1:トリメチロールプロパンとC8、C10の混合脂肪酸エステル、動粘度(100℃):4.3mm ² /s、粘度指数:125									
4) エステル-2:トリメチロールプロパンとイソステアリン酸のエステル、動粘度(100℃):12.9mm ² /s、粘度指数:138									
5) 鉱油-1:水素化分解鉱油、動粘度(100℃):6.5mm ² /s、粘度指数:134									
6) 鉱油-2:溶剤精製鉱油、動粘度(100℃):10.8mm ² /s、粘度指数:97									
7) 鉱油-3:溶剤精製鉱油、動粘度(100℃):21.8mm ² /s、粘度指数:98									
8) フェノール系酸化防止剤-1:オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、窒素含有量:0.0質量%									
9) フェノール系酸化防止剤-2:2,2,2-トリフルオロエチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、窒素含有量:4.9質量%									
10) アミン系酸化防止剤:アルキルジエチルアミン(アルキル基はC4とC8の混合物)、窒素含有量:1.6質量%、ホウ素含有量:0.50質量%、B/N質量比:0.31									
11) ポリブチニルコハク酸イミド-1:ポリブチニル基の数平均分子量1300、ビスタイプ、窒素含有量:1.2質量%、ホウ素含有量:0.00質量%、B/N質量比:0.00									
12) ポリブチニルコハク酸イミド-2:ポリブチニル基の数平均分子量1500、ビスタイプ、窒素含有量:0.9質量%、ホウ素含有量:0.20質量%、B/N質量比:0.22									
13) ポリブチニルコハク酸イミド-3:ポリブチニル基の数平均分子量2000、ビスタイプ、窒素含有量:0.9質量%、ホウ素含有量:0.20質量%、B/N質量比:0.22									

【0037】

【表2】

実車走行距離	km	0	10,000
動粘度(100°C)	mm ² /s	13.52	14.05
粘度指数		136	138
全酸価	mgKOH/g	0.46	2.14
全塩基価(塩酸法)	mgKOH/g	2.76	0.10
全塩基価(過塩素酸法)	mgKOH/g	4.84	1.27
ペンタン不溶解分(B法)	質量%	-	0.03
元素分析(ICP)			
AL	質量ppm	< 1	< 1
B	質量ppm	620	200
Cr	質量ppm	< 1	< 1
Cu	質量ppm	< 1	< 1
Fe	質量ppm	< 1	4
Pb	質量ppm	< 1	< 1

【0038】表1の結果から明らかなように、本発明の組成物である実施例1～3の組成物は、耐摩耗性、酸化安定性及び貯蔵安定性に優れていることがわかる。また、表2の結果から明らかなように、実施例1の組成物は10,000kmの実車走行後においても、回収油の粘度及び全酸価の上昇が少ないレベルであり、ペンタン不溶解分(B法)、すなわちスラッジもほとんど析出しなかった。更に、回収油中に摩耗金属もほとんど見られず耐摩耗性も良好であることを確認した。なお、エンジン

20 * 質量比が本発明の規定値未満であるホウ素含有無灰分散剤を配合した組成物(比較例3)は耐摩耗性が不十分であった。市販のガソリンエンジン用の5W-30 API SJ/ILSAC GF-2規格を取得している組成物(比較例4)は耐摩耗性は実用ぎりぎり合格レベルではあるものの、本発明の実施例1～3の組成物に比べ悪く、酸化安定性はかなり悪かった。(B)成分の含有量が規定量未満である組成物(比較例5)、(C)成分を含有しない組成物(比較例6)、(B)成分及び(C)成分の含有量が規定量未満である組成物(比較例7)はいずれも酸化安定性に劣るものであった。

【0040】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の組成物はZDTPや金属系清浄剤を含有しないにもかかわらず、耐摩耗性、スラッジ防止性、酸化安定性、ピストン清浄性に極めて優れた性能を有する内燃機関用潤滑油組成物であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 1 0 M 139/00

C 1 0 M 139/00

A

// C 1 0 N 20:02

C 1 0 N 20:02

30:04

30:04

30:06

30:06

30:10

30:10

40:25

40:25

(72)発明者 五十嵐 仁一

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(72)発明者 秋山 健優

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4H104 BB05C BB35C BE07C BE08C

BJ05C EA02A EB02 LA02

LA03 LA05 PA41